

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-231744

(43)Date of publication of application : 19.08.1994

(51)Int.Cl.

H01M 2/16  
H01M 6/08

(21)Application number : 05-021086

(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 09.02.1993

(72)Inventor : SHINDO CHIZURU

HIRUMA MITSUO

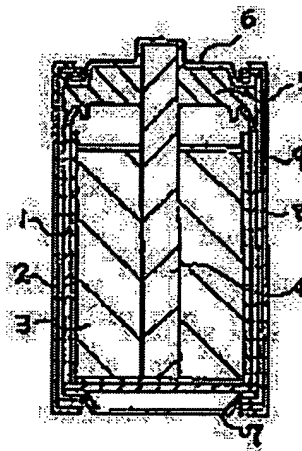
CHIBA NOBUAKI

## (54) MANGANESE DRY BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent liquid leakage and to suppress deterioration in discharge performance and a pulse discharge property by using a separator applied with an adhesive paste including xanthan gum.

CONSTITUTION: Xanthan gum, polyvinylalcohol, and crosslinking etherificated starch are mixed to prepare an adhesive paste. Kraft paper is treated with this adhesive paste and is wound up on the inner side of a negative electrode 1 as a separator 2, while a mixture is used as a positive electrode mix 3, and then, a battery without any mercury compound is provided.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or]

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-231744

(43) 公開日 平成6年(1994)8月19日

(51) IntCl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 2/16	P			
6/08	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平5-21086	(71) 出願人	000003539 東芝電池株式会社 東京都品川区南品川3丁目4番10号
(22) 出願日	平成5年(1993)2月9日	(72) 発明者	新藤 千鶴 東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝電池株式会社内
		(72) 発明者	査間 光生 東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝電池株式会社内
		(72) 発明者	千葉 信昭 東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝電池株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 津国 肇 (外1名)

(54) 【発明の名称】 マンガン乾電池

(57) 【要約】

【構成】 キサンタンガムと糊剤とを含むペーストを塗布したセパレータを備えたことを特徴とするマンガン乾電池。

【効果】 漏液防止性に優れ、放電性能及びパルス放電特性に優れたマンガン乾電池を提供できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 キサンタンガムを含む糊剤ペーストを塗布したセバレータを備えたことを特徴とするマンガン乾電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はマンガン乾電池に関し、とくに新規なセバレータを用いることによって、漏液防止性が優れ、かつ放電特性の変化を制御したマンガン乾電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 正極活物質として二酸化マンガン、負極活物質として亜鉛合金、電解液として塩化亜鉛を主成分とする水溶液を用いたマンガン乾電池が知られている。このようなマンガン乾電池は、亜鉛合金の反応面で電解液を保持するために、セバレータに糊剤を塗布して、放電性能の劣化を防止している。糊剤には、保液剤としてコーンスターチなどの天然デンプン類、又はこれらを加工した架橋デンプンなどの加工デンプン、及び糊剤をセバレータ上に保持するための結着剤として水溶性バインダーなどが配合されている。

【0003】 しかし、これらの糊剤は電解液保持量が十分でなく、化学的に不安定であり、また均一性に欠けるために、漏液を生じたり、放電特性の低下及び放電中の電池内部抵抗の上昇により、パルス放電特性が経時的に悪くなるという問題点があった。

【0004】 このような現象は、近年、強く望まれてい

る電池の無公害化のために水銀化合物を正極合剤に添加しない電池では、とくに顕著である。このようにパルス放電特性が劣化することは、ポケットベル用の乾電池のような用途には非常に不利である。従来、糊剤には、ローカストビーンガムのような多糖類ガムが配合されており、上記の問題点がある程度は解決しているが、最近のマンガン乾電池に要求される厳しい放電特性について、用途によっては完全に満足させるものではなかった。

【0005】

10 【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような漏液を防止し、放電性能及びパルス放電特性の劣化を抑制したマンガン乾電池を提供すること、とくに水銀無添加のマンガン乾電池を提供することを目的とする。

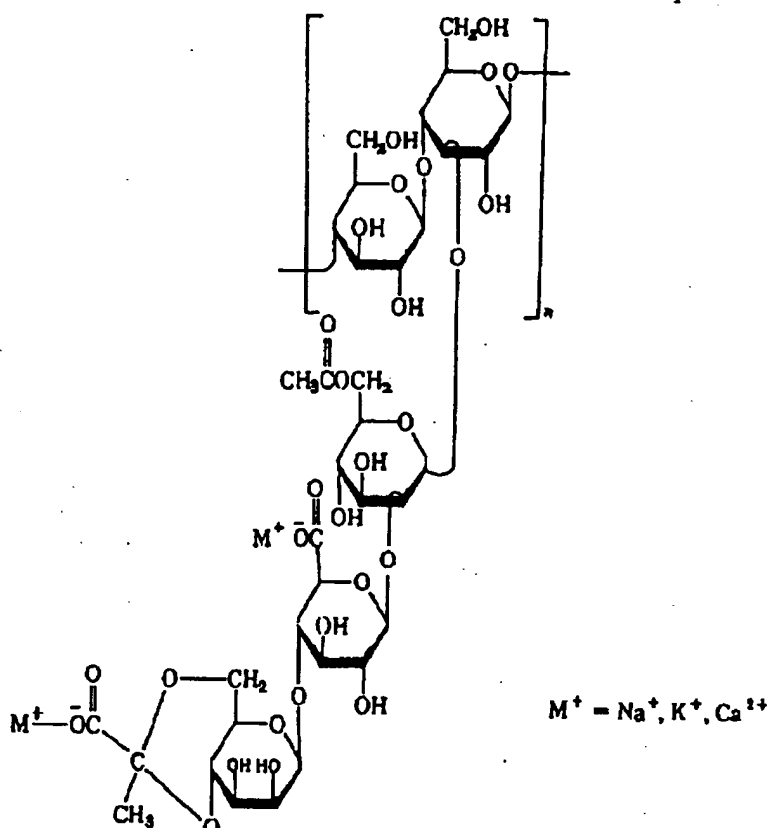
【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明のマンガン乾電池は、キサンタンガムを含む糊剤ペーストを塗布したセバレータを備えたことを特徴とする。

【0007】 本発明に用いられるキサンタンガムは、キャベツより採取されたキサントモナス・カンベトリス菌 (*Xanthomonas campestris*) によって産出される多糖類の一種（微生物ガム）であり、式（1）に示すように、2個のD-グルコース単位、2個のD-マンノース単位及び1個のグルクロン酸単位からなるブロックの反復で構成されるアニオン性多糖類である。

【0008】

【化1】



(1)

【0009】キサンタンガムは、水系のレオロジー特性に優れており、均一なゲルを形成して多量の電解液を保持できる。また、pHや温度に対しても粘度の変化が少ない。

【0010】したがって、キサンタンガムを糊剤に混合して得られるペーストを用いることにより、従来の糊剤の特性を失うことなく、上記のキサンタンガムの保液力、ゲル形成性及びpHや温度に対する粘度安定性を生かして、良好なセパレータを形成することができる。

【0011】本発明に用いられる糊剤中のデンプン又はその誘導体としては、たとえばコーンスターチなどの天然デンプン、及び／又はメチルデンプン、アリルデンプン、カルボキシメチルデンプン、架橋エーテル化デンプンなどのデンプン誘導体を主成分とするものなど、マンガン乾電池のセパレータ基材の表面に塗布される通常のものでよい。またバインダーとしては、ポリビニルアルコールなどの水溶性バインダーを用いることができる。

【0012】本発明のマンガン乾電池に用いられるセパレータは、上記のキサンタンガムを糊剤と混合し、ペーストとしたものを、通常の方法によりセパレータ基材に塗布し、温風で乾燥して製造することができる。

【0013】キサンタンガムの糊剤への配合量は、糊剤ペースト100重量部中、1～20重量部でよく、好ましくは2～10重量部である。

【0014】本発明に用いられるセパレータ基材の材質

は、マンガン乾電池に通常用いられるものでよく、クラフト紙、たとえば厚さ50～150μmのクラフト紙が例示される。

【0015】前述の混合ペーストをセパレータ基材へ塗布し、100～110℃で温風乾燥することにより、目的のセパレータを作製することができる。糊剤の基材への塗布量は、固形分として通常30～50g/m<sup>2</sup>でよい。

【0016】このようにして得られたセパレータ2を、たとえば図1に示すように、有底中空円筒状の亜鉛負極1の内面に、糊剤層が亜鉛負極1に接するように設け、該セパレータと炭素棒の間に、二酸化マンガ、微粉末カーボン及び電解液を含む正極合剤3を満たし、円筒の中心に炭素棒4をセットしてワッシャ5をかぶせ、これをトップ6、ボトム7、ジャケット8で構成される金属缶に収容して、マンガン乾電池を作製することができる。

【0017】

【発明の効果】キサンタンガムを従来の糊剤と併用して得られるセパレータは、従来の糊剤の特性を失うことなく、漏液防止効果ならびに放電性能及びパルス放電特性が優れている。

【0018】したがって、このようなセパレータを用いることにより、漏液防止性ならびに放電性能及びパルス放電特性に優れたマンガン乾電池を提供することができ

【0019】本発明のマンガン乾電池は、通常の乾電池の用途に広く使用でき、ポケットベル用乾電池のような、パルス放電特性を長く持続することの必要な用途にとくに好適である。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例によって詳細に説明する。本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、実施例および比較例において、部は重量部を表す。

【0021】実施例1

キサンタンガム5部、ポリビニルアルコール5部、架橋エーテル化デンプン35部及び水55部を混合して、糊剤ペーストを調製した。

【0022】このようにして得られた糊剤ペーストをクラフト紙の片面に塗布し、105℃の熱風乾燥器中で1時間乾燥して、処理クラフト紙を得た。これをセバレータ2として、亜鉛合金からなる負極1の内側に、処理面を内表面にして巻き、正極合剤3として電解二酸化マンガンを50重量%、アセチレンブラック10重量%及び電解液(26重量%の塩化亜鉛及び2重量%の塩化アンモニウムを含有する水溶液)40重量%からなる混合物を用い、図1のように、水銀化合物を添加しないR20型マンガン乾電池を作成した。

【0023】このようにして得られた電池を用いて、温度45℃において、2Ωの抵抗で1ヵ月の連続放電を行ったときの漏液発生率を求めた。また、45℃で3ヵ月保存した後、300Ωの一定の抵抗により、通常の連続放電を行ったときの0.9Vまでの放電持続時間、及び\*

表1

	糊剤ペースト中に配合した多糖類ガム		漏液発生数 *1 (個/100個)	放電持続時間 *2	
	種 類	量 (部)		通常放電 (日)	パルス放電 (分)
実施例1	キサンタンガム	5	10	81.8	443
実施例2	キサンタンガム	10	5	83.0	468
比較例1	ローカストビーンガム	10	16	80.9	422
比較例2	—	—	30	79.2	392

試験条件 \*1 45℃、2Ω、連続放電4ヵ月後

\*2 45℃、3ヵ月保存後

通常放電: 300Ω連続放電

パルス放電: 500mA、5秒放電、25秒休止

【0028】乾電池を作成した後、保存を行わずに放電実験を行った結果では、実施例の電池と比較例の電池との間に、顕著な差は現われない。しかし、保存後の放電実験においては、表1に見られるように、両者の放電持続時間の差は明瞭である。

\*上記と同様の保存の後に、500mAで5秒放電、250秒休止のサイクルでパルス放電を行ったときの0.9Vまでの放電持続時間を測定した。ただし、漏液発生率は100個の電池について実験を行って発生個数を求めたもの、2種類の放電持続時間はそれぞれ10個の電池についての平均値である。その結果を表1に示す。

【0024】実施例2

キサンタンガム10部、ポリビニルアルコール5部、架橋エーテル化デンプン35部及び水50部を混合して、糊剤ペーストを調製した。この糊剤ペーストを用いて、実施例1と同様の構成で電池を作製し、実施例1と同様の測定を行った。この結果を表1に示す。

【0025】比較例1

キサンタンガムを用いず、ローカストビーンガム10部、ポリビニルアルコール5部、架橋エーテル化デンプン35部及び水50部を混合して、糊剤ペーストを調製した。これを用いて実施例1と同様の構成で電池を作製し、実施例1と同様の測定を行った。その結果を表1に示す。

【0026】比較例2

多糖類ガムを用いず、ポリビニルアルコール5部、架橋エーテル化デンプン35部及び水60部を混合して、糊剤ペーストを調製した。これを用いて実施例1と同様の構成で電池を作製し、実施例1と同様の測定を行った。その結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

【図面の簡単な説明】

【図1】マンガン乾電池の断面図である。

【符号の説明】

1 亜鉛負極

2 セバレータ

(5)

特開平6-231744

7

8

- 3 正極合剤
- 4 炭素棒
- 5 ワッシャ
- 6 金属トップ

- 7 金属ボトム
- 8 金属ジャケット
- 9 熱収縮チューブ

【図1】

